

G771H

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-214339

(43)Date of publication of application : 24.08.1993

(51)Int.Cl.

C09K 13/08  
C23C 16/00

(21)Application number : 04-274587

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1992

(72)Inventor : MORI ISAMU  
FUJII TADASHI  
KOBAYASHI YOSHIYUKI

(30)Priority

Priority number : 03319431 Priority date : 03.12.1991 Priority country : JP

## (54) METHOD FOR CLEANING INCOMPLETELY DECOMPOSED MATERIAL OF ALKOXYSILANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To carry out cleaning of an incompletely decomposed material of an alkoxyasilane without impairing a device, jig, parts, etc., by bringing the specific incompletely decomposed material deposited on the reactor, jig, parts, etc., into contact with a HF gas.

CONSTITUTION: In a device for forming a silicon oxide film by decomposition of an alkoxyasilane, a compound of the formula (X is 0.1-2; Y is 1-15; Z is 0-1.5; n>0) which is an incompletely decomposed material deposited in a reactor, jig and parts of a device and piping is removed by bringing the decomposed material into contact with HF gas to carry out cleaning of the incompletely decomposed material of the alkoxyasilane.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2856613

[Date of registration] 27.11.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214339

(43)公開日 平成 5 年(1993) 8 月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 13/08		6917-4H		
C 2 3 C 16/00		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 16 頁)

(21)出願番号	特願平4-274587	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成 4 年(1992)10月13日	(72)発明者	毛利 勇 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
(31)優先権主張番号	特願平3-319431	(72)発明者	藤井 正 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
(32)優先日	平 3 (1991)12月 3 日	(72)発明者	小林 義幸 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 アルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法

(57)【要約】

【目的】比較的安価に得られるHFガスを使用して、アルコキシシランを原料としたCVD法により薄膜形成装置の目的以外の場所に堆積した非完全分解生成物をクリーニング処理する。

【構成】CVD法により薄膜形成装置または該装置の治具、配管等に堆積したアルコキシシラン非完全分解生成物〔(SiCxHyOz)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕をHFガスと接触させて除去し、特に式(1)

$$P_{H_2O} = \frac{2Z}{6 - 2X + Y + 8(100/a - 1)} P \quad (1)$$

P : 系内圧      a : HF濃度 (vol%)

で求められるH<sub>2</sub>O分圧(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)に相当する露点以上の温度でHFガスと接触させて除去する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具・部品および配管内に堆積した非完全分解物〔(SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕をHFガスと接触させて除去することを特徴とするアルコキシシラン非完全分解物のクリ

$$P_{H_2O} = \frac{2Z}{6-2X+Y+8(100/a-1)} P \quad (I)$$

P:系内圧 a:HF濃度(vol%)

式(I)で求められるH<sub>2</sub>O分圧(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)に相当する露点以上の温度でHFガスと接触させることを特徴とする請求項1記載のアルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルコキシシランを原料として用いたシリコン酸化膜形成装置の反応器、該装置の治具・部品および配管内に付着もしくは堆積したアルコキシシランの非完全分解物を装置、治具・部品、配管等そのものを損傷させることなく除去するアルコキシシランの非完全分解物のクリーニング法に関する。

## 【0002】

【従来の技術およびその解決すべき課題】アルコキシシランを原料として用い、CVD(熱CVD、プラズマCVD)によりSiO<sub>2</sub>を堆積させる場合、装置器壁、該装置治具、配管内には、C, H, O, Siを含む化合物(非完全分解物)が付着もしくは堆積する。これらの化合物が生成することにより反応器内部にパーティクルが発生したり、配管の詰まりを引き起こしたりする。そのため、これら堆積物を随時除去せねばならない。現状のこれら堆積物の除去法としては、装置、配管等を解体し、人力により擦り採る方法、強酸による湿式洗浄方法、サンドブラスト法により除去する方法が一般的に用いられている。また、反応室内に限れば、NF<sub>3</sub>ガスによるプラズマクリーニングも行われている。ところが、これらの方法では、洗浄のために装置解体、配管解体、治具取り出し等の作業が必要であり、長時間の作業時間を必要としCVD装置の稼働率を著しく損う。また、NF<sub>3</sub>によるプラズマクリーニングでは、プラズマ雰囲気外の部分は洗浄できず、配管内は当然クリーニングできない。

$$P_{H_2O} = \frac{2Z}{6-2X+Y+8(100/a-1)} P \quad (I)$$

P:系内圧 a:HF濃度(vol%)

【0008】式(I)で求められるH<sub>2</sub>O分圧(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)に相当する露点以上の温度でHFガスと接触させることを特徴とする請求項1記載のアルコキシシラン非完

ーニング方法。

【請求項2】 アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具・部品および配管内に堆積した非完全分解物〔(SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕を

## 【数1】

【0003】一方、ClF<sub>3</sub>、F<sub>2</sub>、フッ化水素酸蒸気を用いたプラズマレスクリーニングも考えられるが、当該化合物と接触させるとSiO<sub>2</sub>化した反応残渣を生じ、反応器内のパーティクル増加の原因となる。また、フッ化水素酸蒸気を用いると配管やフランジに使用されている金属材料や反応器材料である石英を激しく腐食する。

【0004】そこで、装置解体、治具取り出し、配管解体等の作業を必要とせず、効率的に、かつ装置材料に腐食を与えずに、当該化合物を除去する方法が望まれる。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、アルコキシシラン非完全分解生成物とHFガスとを接触させることにより装置解体、配管解体、治具取り出しを行うことなく速やかに反応除去し、特に、除去に際してH<sub>2</sub>Oが腐食に関与していることを見だし、反応装置の金属材料を腐食させることなくクリーニングする方法を見いだした。

【0006】すなわち、アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具・部品および配管内に堆積した非完全分解物〔(SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕をHFガスと接触させて除去することを特徴とするアルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法、特に、アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具・部品および配管内に堆積した非完全分解物〔(SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕を

## 【0007】

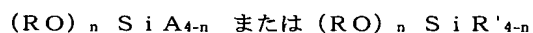
## 【数2】

全分解物のクリーニング方法を提供するものである。

【0009】以下、本発明をより詳細に説明する。アルコキシシランを原料として、CVDによりSiO<sub>2</sub>膜を

堆積させ成膜する装置は一般的に図 1 の様な構成になっている。この様な成膜装置の反応器 3 側壁や排気系配管 1 等の内部には、付着箇所の違いによりアルコキシシランが非完全に分解した透明な硝子状、半透明な硝子状、白色のカレット状、黄白色のカレット状など種々の組成比で Si、C、H、O を含有する重合物  $[(SiC_xH_yO_z)_n]$ 、 $X=0.1\sim 2$ 、 $Y=1\sim 15$ 、 $Z=0.1\sim 5$ 、 $n>0$  が多量に付着する。これらを HF ガスと反応させると完全に反応しガス化し、反応生成物として  $H_2O$ 、 $CH_4$ 、 $H_2$ 、 $SiF_4$  を生じる。しかし、反応生成物中に  $H_2O$  が存在するため、ガスの滞留が起こり易く HF の利用率が高い箇所では  $H_2O$  が液化し、HF を吸収することにより金属材料を腐食する場合がある。

【0010】本発明において、原料として使用されるアルコキシシランは、一般式が



〔式中の A はハロゲン原子、R と R' はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、グリシドキシアルキル基、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、またはビニル基を示し、n は 0 または 1～4 の整数である。〕で表される化合物であって、例えばモノメトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシモノクロロシラン、モノエトキシトリクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、トリエトキシモノクロロシラン、モノアリロキシトリクロロシラン、ジアロキシジクロロシラン、モノメトキシトリフロロシラン、ジメトキシジフロロシラン、トリメトキシモノフロロシラン、モノエトキシトリフロロシラン、ジエトキシジフロロシラン、トリエトキシモノフロロシラン、モノアリロキシトリフロロシラン、ジアロキシジフロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリブトキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、β-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、β-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシロキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシロキシエチルトリエトキシシラン、γ-プロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0011】本発明においては、反応により生成する  $H_2O$  の液化を防ぎ、材料の腐食が発生しない条件として、対象堆積非完全分解物の組成から得られる  $H_2O$  分圧に相当する露点以上の温度で処理するものであるが、予め配管中の種々の堆積物を元素分析し、最も多量に  $H_2O$  を発生する堆積物組成とクリーニング時の HF 濃度条件から種々のクリーニング条件下における  $H_2O$  の露点を求め、金属材料に腐食を与えない適切なクリーニング条件を設定する必要がある。

【0012】本発明においては、式 (I) より求めた露点以上の温度でクリーニングを行えば金属の腐食を起こすことはなく、除去速度を考慮するとより高温の方がよいが、作業安全性から配管加温する温度は  $100^\circ\text{C}$  以下が好ましい（但し、断熱材を用いる場合はこの限りではない）。

【0013】また、系内圧は特に限定されず、通常、常圧ないし減圧が適用される。堆積物除去速度の面からは高い方が好ましいが、装置構造等を考慮して適時選択すればよい。また、HF 濃度は高い方が除去速度面からは有利であるが、他の条件との関係を考慮して選択すればよい。例えば、クリーニング時の系内圧が  $100\text{ Torr} \sim 760\text{ Torr}$  の場合、HF 濃度は  $50\text{ vol}\%$  以下に窒素、アルゴン等の不活性ガスで希釈し、空塔速度は  $0.1\text{ SLM} \sim 100\text{ SLM}$  でクリーニングすることが好ましい。但し、成膜装置の構造上  $100\text{ Torr}$  以下の圧力でしかクリーニングできない場合は、濃度  $1 \sim 100\text{ vol}\%$ 、空塔速度  $0.1\text{ SLM} \sim 100\text{ SLM}$  の範囲でクリーニング条件を選択してもよい。また、希釈ガスとしては不活性ガス以外に、反応器壁に付着した完全分解物である  $SiO_2$  膜のエッチング速度を向上させる目的で  $F_2$  や  $ClF_3$  等の他のフッ化物ガスや他のハロゲンガス、酸素、水素等を式 (I) で求める  $H_2O$  分圧に影響を与えない濃度 ( $1\text{ vol}\%$  以下) ならば添加してもよい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0015】実施例 1～8、比較例 1～5

テトラエトキシシラン (TEOS) を原料とし熱 CVD ( $800^\circ\text{C}$ ) を行った装置の排気管中には透明硝子状の物、半透明硝子状の物、白色カレット状の物が付着していた。この堆積物を蛍光 X 線分析装置、元素分析装置及び ICP を用いて元素分析したところ、各々の化合物は何れも Si、C、H、O を含有しておりその組成比から、透明硝子状の物は  $SiCH_{12}O_3$ 、半透明硝子状の物  $SiCH_{10}O_2$ 、白色の物は  $SiC_{0.5}H_2O$  なる組成であることがわかった。これらを HF ガスと反応させ、その反応生成物を同定したところ  $H_2O$ 、 $CH_4$ 、 $H_2$ 、 $SiF_4$  が存在することを確認した。これらの化

(4)

特開平 5 - 2 1 4 3 3 9

5

6

化合物の組成から式 (1) に従い種々のクリーニング条件  
に於ける  $H_2O$  の露点を求めた (表 1)。

【0016】

【表 1】

付着物 組 成	クリーニング条件		$PH_2O$ (Torr)	露点 ( $^{\circ}C$ )
	系内圧力 (Torr)	HF濃度 (vol%)		
$SiCH_{1.2}O_2$	500	100	188	65
		50	125	56
		20	63	42
		10	34	31
		5	18	20
	100	100	38	33
		50	25	25
	10	100	3.8	<0
$SiCH_{1.0}O_2$	500	100	143	59
		50	91	49
		20	43	35
		10	23	24
	100	100	29	28
	10	100	2.9	<0
$SiC_{0.5}H_2O$	500	100	143	59
		50	67	43
		20	26	26
		10	13	15
	100	100	29	28
	10	100	2.9	<0

【0017】次に、最も  $H_2O$  の露点が高かった透明硝子状の堆積物が平均の厚み 1 cm ほど付着した図 1 に示す SUS 316 製の配管 1 およびフレキシブルホース 2 を用いて図 2 の様な装置を製作し、表 2 の条件で HF ガスを非完全分解物 6 と接触させクリーニングしたのち、各部の腐食の有無及び反応状態を観察した。その結果、表 1 で求めた露点以上の温度でテープヒータ 5 を用い加

温した場合、または加温しなかった場合でも配管温度が表 1 に示す露点を越える条件の場合には装置各部に腐食は認められなかった。また、何れの場合もクリーニング時間 1 時間で付着物を完全に除去できた。

【0018】

【表 2】

実施例 比較例	クリーニング条件					露点 (°C)	観察結果
	系内圧力 (Torr)	HF濃度 (vol%)	HF流量 (SLM)	時間 (Hr)	温度 (°C)		
実施例1	500	100	10	1	70	65	腐食無し
比較例1	500	100	10	1	60	65	フランジ周辺、フレキシブルホース部に腐食有り
実施例2	500	50	5	1	60	56	腐食無し
比較例2	500	50	5	1	50	56	フランジ周辺、フレキシブルホース部に腐食有り
実施例3	500	20	2	1	50	42	腐食無し
比較例3	500	20	2	1	35	42	フランジ周辺、フレキシブルホース部に僅かに腐食有り
実施例4	500	10	1	1	35	31	腐食無し
比較例4	500	10	1	1	25	31	フランジ周辺、フレキシブルホース部に僅かに腐食有り
実施例5	500	5	5	1	25	20	腐食無し
実施例6	100	100	10	1	40	33	腐食無し
比較例5	100	100	10	1	30	33	フランジ周辺、フレキシブルホース部に僅かに腐食有り
実施例7	100	50	5	1	25	25	腐食無し
実施例8	10	100	10	1	25	<0	腐食無し

【0019】以下実施例、比較例中には非完全分解物中最も $H_2O$ 分圧が高くなる組成の化合物から算出した露点を記した。

#### 実施例9

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点65°C）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、図1に示すCVD装置の配管1や反応器3のフランジ部4等はすべて70°Cに加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜

厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0020】比較例6

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点65°C）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて60°Cに加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0021】実施例10

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点56℃）に500Torr、濃度50vol%（HF流量5SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて60℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0022】比較例7

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点56℃）に500Torr、濃度50vol%（HF流量5SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて50℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0023】実施例11

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点42℃）に500Torr、濃度20vol%（HF流量2SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて50℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0024】比較例8

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点42℃）に500Torr、濃度20vol%（HF流量2SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて40℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が僅かに腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0025】実施例12

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点31℃）に500Torr、濃度10vol%（HF流量1SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて35℃～40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0026】比較例9

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点31℃）に500Torr、濃度10vol%（HF流量1SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管は保温しなかった（20℃～35℃）。反応器のフランジは40℃に保温した。HF

の流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ温度が28℃～20℃であったフレキシブルホースが僅かに腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0027】実施例13

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点33℃）に100Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて40℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0028】比較例10

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点33℃）に500Torr、濃度10vol%（HF流量1SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管は保温しなかった（25℃～35℃）。反応器のフランジは40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ温度が28℃～25℃であったフレキシブルホースが僅かに腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0029】実施例14

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点25℃）に100Torr、濃度50vol%（HF流量5SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、配管は特に加温しなかった（25℃～35℃）。反応器のフランジ部等は40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0030】実施例15

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点25℃）に10Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、配管は特に加温しなかった（25℃～35℃）。反応器のフランジ部等は40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0031】実施例16

テトラメトキシシラン（TMOS）を原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点60℃）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて70℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0032】比較例11

TMOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点60℃）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて50℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0033】実施例17

トリエトキシモノフロロシランを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点50℃）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて60℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0034】比較例12

TMOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点50℃）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させ

た。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて40℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0035】

【発明の効果】HFガスを用いて行う本発明のクリーニング方法は、薄膜形成装置、治具・部品、配管等の解体を行うことなく、付着、堆積したアルコキシシランの非完全分解生成物を容易にクリーニング処理できるものである。

## 【図面の簡単な説明】

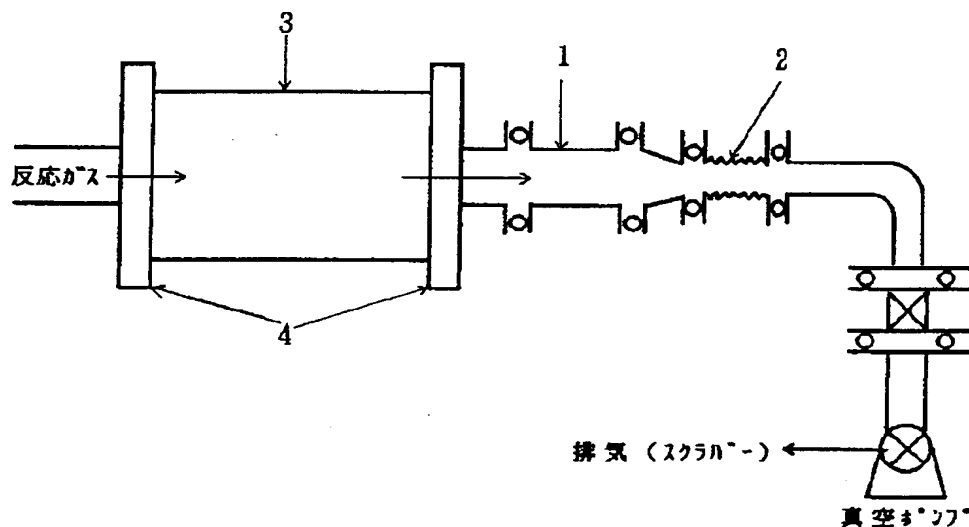
【図1】本発明で用いたCVD装置の概略図を示す。

【図2】本発明で用いた実験装置の概略図を示す。

## 【符号の説明】

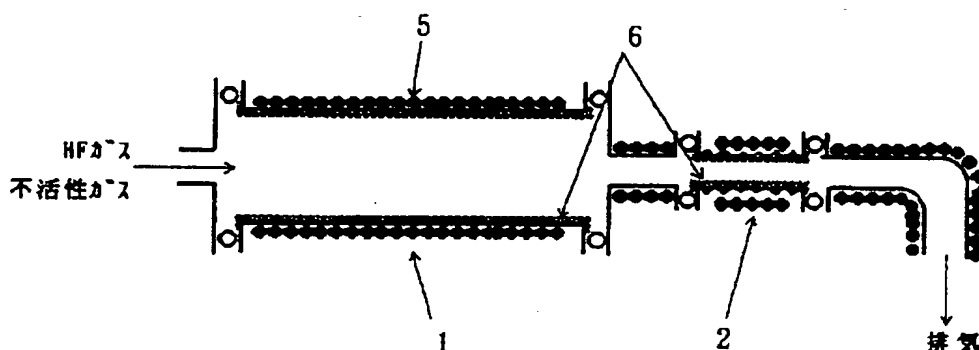
1. 配管
2. フレキシブルホース
3. 反応器
4. フランジ
5. テープヒータ
6. 非完全分解物

【図1】





【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成 4 年 1 1 月 1 8 日

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】アルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具

・部品および配管内に堆積した非完全分解物〔 $(SiC_xH_yO_z)_n$ 、 $X=0.1\sim 2$ 、 $Y=1\sim 15$ 、 $Z=0.1\sim 5$ 、 $n>0$ 〕を HF ガスと接触させて除去することを特徴とするアルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法。

【請求項 2】アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具・部品および配管内に堆積した非完全分解物〔 $(SiC_xH_yO_z)_n$ 、 $X=0.1\sim 2$ 、 $Y=1\sim 15$ 、 $Z=0.1\sim 5$ 、 $n>0$ 〕を

【数 1】

$$P_{H_2O} = \frac{2Z}{6 - 2X + Y + 8(100/a - 1)} P \quad (1)$$

P : 系内圧      a : HF 濃度 (vol %)

式 (1) で求められる  $H_2O$  分圧 ( $P_{H_2O}$ ) に相当する露点以上の温度で HF ガスと接触させることを特徴とする請求項 1 記載のアルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルコキシシランを原料として用いたシリコン酸化膜形成装置の反応器、該装置の治具・部品および配管内に付着もしくは堆積したアルコキシシランの非完全分解物を装置、治具・部品、配管等そのものを損傷させることなく除去するアルコキシシランの非完全分解物のクリーニング法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその解決すべき課題】アルコキシシランを原料として用い、CVD (熱 CVD、プラズマ CVD) により  $SiO_2$  を堆積させる場合、装置器壁、該装置治具、配管内には、C、H、O、Si を含む化合物

(非完全分解物) が付着もしくは堆積する。これらの化合物が生成することにより反応器内部にパーティクルが発生したり、配管の詰まりを引き起こしたりする。そのため、これら堆積物を随時除去せねばならない。現状のこれら堆積物の除去法としては、装置、配管等を解体し、人力により擦り採る方法、強酸による湿式洗浄方法、サンドブラスト法により除去する方法が一般的に用いられている。また、反応室内に限れば、 $NF_3$  ガスによるプラズマクリーニングも行われている。ところが、これらの方法では、洗浄のために装置解体、配管解体、治具取り出し等の作業が必要であり、長時間の作業時間を必要とし CVD 装置の稼働率を著しく損う。また、 $NF_3$  によるプラズマクリーニングでは、プラズマ雰囲気外の部分は洗浄できず、配管内は当然クリーニングできない。

【0003】一方、 $ClF_3$ 、 $F_2$ 、フッ化水素酸蒸気を用いたプラズマレスクリーニングも考えられるが、当

該化合物と接触させるとSiO<sub>2</sub>化した反応残渣を生じ、反応器内のパーティクル増加の原因となる。また、フッ化水素酸蒸気を用いると配管やフランジに使用されている金属材料や反応器材料である石英を激しく腐食する。

【0004】そこで、装置解体、治具取り出し、配管解体等の作業を必要とせず、効率的に、かつ装置材料に腐食を与えずに、当該化合物を除去する方法が望まれる。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討の結果、アルコキシシラン非完全分解生成物とHFガスとを接触させることにより装置解体、配管解体、治具取り出しを行うことなく速やかに反応除去し、特に、除去に際してH<sub>2</sub>Oが腐食に関与していることを見だし、反応装置の金属材料を腐食させることなくクリーニングす

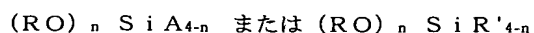
$$PH_2O = \frac{2Z}{6 - 2X + Y + 8(100/a - 1)} P \quad (1)$$

P : 系内圧      a : HF濃度 (vol%)

【0008】式(1)で求められるH<sub>2</sub>O分圧(PH<sub>2</sub>O)に相当する露点以上の温度でHFガスと接触させることを特徴とする請求項1記載のアルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法を提供するものである。

【0009】以下、本発明をより詳細に説明する。アルコキシシランを原料として、CVDによりSiO<sub>2</sub>膜を堆積させ成膜する装置は一般的に図1の様な構成になっている。この様な成膜装置の反応器3側壁や排気系配管1等の内部には、付着箇所の違いによりアルコキシシランが非完全に分解した透明な硝子状、半透明な硝子状、白色のカレット状、黄白色のカレット状など種々の組成比でSi、C、H、Oを含有する重合物〔(SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕が多量に付着する。これらをHFガスと反応させると完全に反応しガス化し、反応生成物としてH<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>を生じる。しかし、反応生成物中にH<sub>2</sub>Oが存在するため、ガスの滞留が起こり易くHFの利用率が高い箇所ではH<sub>2</sub>Oが液化し、HFを吸収することにより金属材料を腐食する場合がある。

【0010】本発明において、原料として使用されるアルコキシシランは、一般式が



〔式中のAはハロゲン原子、RとR'はそれぞれ独立してアルキル基、アリール基、グリシドキシアルキル基、アクリロキシアルキル基、メタクリロキシアルキル基、またはビニル基を示し、nは0または1~4の整数である。〕で表される化合物であって、例えばモノメトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシモノクロロシラン、モノエトキシトリクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、トリエトキシモノクロ

ろシラン、モノアリロキシトリクロロシラン、ジアリロキシジクロロシラン、モノメトキシトリフロロシラン、ジメトキシジフロロシラン、トリメトキシモノフロロシラン、モノエトキシトリフロロシラン、ジエトキシジフロロシラン、トリエトキシモノフロロシラン、モノアリロキシトリフロロシラン、ジアリロキシジフロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、モノメチルトリメトキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリブトキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルエチルジエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、β-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、β-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、β-グリシロキシエチルトリメトキシシラン、β-グリシロキシエチルトリエトキシシラン、γ-プロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0006】すなわち、アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具・部品および配管内に堆積した非完全分解物

〔(SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕をHFガスと接触させて除去することを特徴とするアルコキシシラン非完全分解物のクリーニング方法、特に、アルコキシシランの分解によりシリコン酸化膜を成膜する装置において、反応器、該装置の治具・部品および配管内に堆積した非完全分解物〔(SiC<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>)<sub>n</sub>, X=0.1~2, Y=1~15, Z=0.1~5, n>0〕を

【0007】

【数2】

【0011】本発明においては、反応により生成するH<sub>2</sub>Oの液化を防ぎ、材料の腐食が発生しない条件として、対象堆積非完全分解物の組成から得られるH<sub>2</sub>O分圧に相当する露点以上の温度で処理するものであるが、予め配管中の種々の堆積物を元素分析し、最も多量にH<sub>2</sub>Oを発生する堆積物組成とクリーニング時のHF濃度

条件から種々のクリーニング条件下における $H_2O$ の露点を求め、金属材料に腐食を与えない適切なクリーニング条件を設定する必要がある。

【0012】本発明においては、式(1)より求めた露点以上の温度でクリーニングを行えば金属の腐食を起こすことはなく、除去速度を考慮するとより高温の方がよいが、作業安全性から配管加温する温度は $100^{\circ}C$ 以下が好ましい(但し、断熱材を用いる場合はこの限りではない)。

【0013】また、系内圧は特に限定されず、通常、常圧ないし減圧が適用される。堆積物除去速度の面からは高い方が好ましいが、装置構造等を考慮して適時選択すればよい。また、HF濃度は高い方が除去速度面からは有利であるが、他の条件との関係を考慮して選択すればよい。例えば、クリーニング時の系内圧が $100\text{Torr} \sim 760\text{Torr}$ の場合、HF濃度は $50\text{vol}\%$ 以下に窒素、アルゴン等の不活性ガスで希釈し、空塔速度は $0.1\text{SLM} \sim 100\text{SLM}$ でクリーニングすることが好ましい。但し、成膜装置の構造上 $100\text{Torr}$ 以下の圧力でしかクリーニングできない場合は、濃度 $1 \sim 100\text{vol}\%$ 、空塔速度 $0.1\text{SLM} \sim 100\text{SLM}$ の範囲でクリーニング条件を選択してもよい。また、希釈ガスとしては不活性ガス以外に、反応器壁に付着した完全分解物

である $SiO_2$ 膜のエッチング速度を向上させる目的で $F_2$ や $ClF_3$ 等の他のフッ化物ガスや他のハロゲンガス、酸素、水素等を式(1)で求める $H_2O$ 分圧に影響を与えない濃度( $1\text{vol}\%$ 以下)ならば添加してもよい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0015】実施例1～20

テトラエトキシシラン(TEOS)を原料とし、熱CVDにより $800^{\circ}C$ で成膜した際、管体温度約 $400^{\circ}C$ の排気管中に堆積した化合物(組成; $C:8.7\text{wt}\%$ ,  $H:2.8\text{wt}\%$ ,  $O:45.0\text{wt}\%$ ,  $Si:43.5\text{wt}\%$ )を種々の温度、濃度のHFガスに接触させ反応除去することを行った。その結果を表1に示した。結果から分かるようにいずれの条件においても当該化合物を完全に除去できた。なお、残査の重量分析には熱重量分析装置を用いた。

【0016】

【表1】

実施例	サンプル量 (mg)	ガス圧力 (Torr)	ガス温度 (℃)	H F 濃度 (Vol%)	暴露時間 (min)	残渣の有無
1	25	1	150	100	13	無
2	25	3	150	100	10	無
3	25	10	150	100	4	無
4	25	10	150	50	15	無
5	25	10	150	30	22	無
6	25	10	150	20	40	無
7	25	10	150	10	80	無
8	25	10	150	1	280	無
9	25	10	150	0.1	280	有
10	25	10	150	0.1	530	無
11	25	100	150	100	3	無
12	25	200	150	100	3	無
13	25	300	150	100	3	無
14	25	500	150	100	2	無
15	25	760	150	100	1	無
16	25	10	25	100	19	無
17	25	10	50	100	7	無
18	25	10	100	100	5	無
19	25	10	200	100	1	無
20	25	10	400	100	0.1	無

## 【0017】実施例21～40

TEOSを原料とし、熱CVDにより800℃で成膜した際、管体温度約400℃の排気管中に堆積した化合物（組成；C：2.4wt%，H：2.1wt%，O：51.3wt%，Si：44.2wt%）を種々の温度、濃度のHFガスに接触させ反応除去することを行った。

その結果を表2に示した。結果から分かるようにいずれの条件においても当該化合物を完全に除去できた。なお、残渣の重量分析には熱重量分析装置を用いた。

## 【0018】

## 【表2】

実施例	サンプル量 (mg)	ガス圧力 (Torr)	ガス温度 (℃)	H F 濃度 (Vol%)	暴露時間 (min)	残渣の有無
2 1	2 5	1	1 5 0	1 0 0	1 5	無
2 2	2 5	3	1 5 0	1 0 0	1 1	無
2 3	2 5	1 0	1 5 0	1 0 0	4 . 5	無
2 4	2 5	1 0	1 5 0	5 0	1 6	無
2 5	2 5	1 0	1 5 0	3 0	2 2 . 5	無
2 6	2 5	1 0	1 5 0	2 0	4 2	無
2 7	2 5	1 0	1 5 0	1 0	8 3	無
2 8	2 5	1 0	1 5 0	1	2 8 5	無
2 9	2 5	1 0	1 5 0	0 . 1	2 8 5	有
3 0	2 5	1 0	1 5 0	0 . 1	5 3 5	無
3 1	2 5	1 0 0	1 5 0	1 0 0	4	無
3 2	2 5	2 0 0	1 5 0	1 0 0	3	無
3 3	2 5	3 0 0	1 5 0	1 0 0	2 . 5	無
3 4	2 5	5 0 0	1 5 0	1 0 0	2	無
3 5	2 5	7 6 0	1 5 0	1 0 0	1	無
3 6	2 5	1 0	2 5	1 0 0	2 0	無
3 7	2 5	1 0	5 0	1 0 0	9	無
3 8	2 5	1 0	1 0 0	1 0 0	7	無
3 9	2 5	1 0	2 0 0	1 0 0	1 . 5	無
4 0	2 5	1 0	4 0 0	1 0 0	0 . 1	無

## 【0019】比較例1～4

該薄膜装置の主要部はほとんど石英 ( $\text{SiO}_2$ ) で製作されているため、HFガスとの反応性を確認した。石英をHFガスと接触させ熱重量分析装置にて重量変化を測定し、さらに目視により失透が起こるか否かを観察し

た。その結果を表3に示した。結果から分かるように重量の変化および失透は起こらなかった。

## 【0020】

## 【表3】

比較例	温度 (℃)	ガス圧力 (Torr)	H F 濃度 (Vol%)	暴露時間 (min)	重量変化	失透
1	5 0	1 0	1 0 0	6 0	無	無
2	1 5 0	1 0	1 0 0	6 0	無	無
3	5 0 0	1 0	1 0 0	6 0	無	無
4	6 0 0	1 0	1 0 0	6 0	無	無

## 【0021】実施例41～48、比較例5～9

TEOSを原料とし熱CVD (800℃) を行った装置の排気管中には透明硝子状の物、半透明硝子状の物、白色カレット状の物が付着していた。この堆積物を蛍光X線分析装置、元素分析装置及びICPを用いて元素分析

したところ、各々の化合物は何れもSi、C、H、Oを含有しておりその組成比から、透明硝子状の物は $\text{SiCH}_{12}\text{O}_3$ 、半透明硝子状の物 $\text{SiCH}_{10}\text{O}_2$ 、白色の物は $\text{SiC}_{0.5}\text{H}_2\text{O}$ なる組成であることがわかった。これらをHFガスと反応させ、その反応生成物を同定した

ところ $H_2O$ 、 $CH_4$ 、 $H_2$ 、 $SiF_4$ が存在すること  
を確認した。これらの化合物の組成から式(1)に従い  
種々のクリーニング条件に於ける $H_2O$ の露点を求めた  
(表4)。

【0022】

【表4】

付着物 組 成	クリーニング条件		$P_{H_2O}$ (Torr)	露点 ( $^{\circ}C$ )
	系内圧力 (Torr)	HF濃度 (vol%)		
$SiCH_{1.2}O_3$	500	100	188	65
		50	125	56
		20	63	42
		10	34	31
		5	18	20
	100	100	38	33
		50	25	25
	10	100	3.8	<0
$SiCH_{1.0}O_2$	500	100	143	59
		50	91	49
		20	43	35
		10	23	24
	100	100	29	28
	10	100	2.9	<0
$SiCa_{.5}H_2O$	500	100	143	59
		50	67	43
		20	26	26
		10	13	15
	100	100	29	28
	10	100	2.9	<0

【0023】次に、最も $H_2O$ の露点が高かった透明硝子状の堆積物が平均の厚み1cmほど付着した図1に示すSUS316製の配管1およびフレキシブルホース2を用いて図2の様な装置を製作し、表5の条件でHFガスを非完全分解物6と接触させクリーニングしたのち、各部の腐食の有無及び反応状態を観察した。その結果、表4で求めた露点以上の温度でテープヒータ5を用い加

温した場合、または加温しなかった場合でも配管温度が表4に示す露点を越える条件の場合には装置各部に腐食は認められなかった。また、何れの場合もクリーニング時間1時間で付着物を完全に除去できた。

【0024】

【表5】

実施例 比較例	クリーニング条件					露点 (℃)	観察結果
	系内圧力 (Torr)	HF濃度 (vol%)	HF流量 (SLM)	時間 (hr)	温度 (℃)		
実施例41	500	100	10	1	70	65	腐食無し
比較例5	500	100	10	1	60	65	フランジ周辺、フッ素ガス配管部に腐食有り
実施例42	500	50	5	1	60	56	腐食無し
比較例6	500	50	5	1	50	56	フランジ周辺、フッ素ガス配管部に腐食有り
実施例43	500	20	2	1	50	42	腐食無し
比較例7	500	20	2	1	35	42	フランジ周辺、フッ素ガス配管部に僅かに腐食有り
実施例44	500	10	1	1	35	31	腐食無し
比較例8	500	10	1	1	25	31	フランジ周辺、フッ素ガス配管部に僅かに腐食有り
実施例45	500	5	5	1	25	20	腐食無し
実施例46	100	100	10	1	40	33	腐食無し
比較例9	100	100	10	1	30	33	フランジ周辺、フッ素ガス配管部に僅かに腐食有り
実施例47	100	50	5	1	25	25	腐食無し
実施例48	10	100	10	1	25	<0	腐食無し

【0025】以下実施例、比較例中には非完全分解物中最も $H_2O$ 分圧が高くなる組成の化合物から算出した露点を記した。

#### 実施例49

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点65℃）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、図1に示すCVD装置の配管1や反応器3のフランジ部4等はすべて70℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0026】比較例10

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点65℃）に500Torr、濃度100vol%

%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて60℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

#### 【0027】実施例50

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点56℃）に500Torr、濃度50vol%（HF流量5SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて60℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0028】比較例11

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点56℃）に500Torr、濃度50vol%（HF流量5SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて50℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0029】実施例51

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点42℃）に500Torr、濃度20vol%（HF流量2SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて50℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0030】比較例12

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点42℃）に500Torr、濃度20vol%（HF流量2SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて40℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が僅かに腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0031】実施例52

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点31℃）に500Torr、濃度10vol%（HF流量1SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて35℃～40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0032】比較例13

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点31℃）に500Torr、濃度10vol%（HF流量1SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管は保温しなかった（20℃～35℃）。反応器のフランジは40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ温度が28℃～20℃であったフレキシブルホースが僅かに腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0033】実施例53

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点33℃）に100Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させ

た。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて40℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0034】比較例14

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点33℃）に500Torr、濃度10vol%（HF流量1SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管は保温しなかった（25℃～35℃）。反応器のフランジは40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ温度が28℃～25℃であったフレキシブルホースが僅かに腐食していた。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0035】実施例54

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点25℃）に100Torr、濃度50vol%（HF流量5SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、配管は特に加温しなかった（25℃～35℃）。反応器のフランジ部等は40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0036】実施例55

TEOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点25℃）に10Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、配管は特に加温しなかった（25℃～35℃）。反応器のフランジ部等は40℃に保温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0037】実施例56

テトラメトキシシラン（TMOS）を原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点60℃）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて70℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物（配管中平均膜厚約1cm）は完全に除去できていた。

## 【0038】比較例15

TMOSを原料とし熱CVDを行った成膜装置（非完全分解物：露点60℃）に500Torr、濃度100vol%（HF流量10SLM）のHFガスを1時間流通させた。その際、CVD装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて50℃に加温した。HFの流通を止めCVD装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物（配



管中平均膜厚約 1 c m) は完全に除去できていた。

【0039】実施例 57

トリエトキシモノフロシランを原料とし熱 CVD を行った成膜装置 (非完全分解物 : 露点 5 0 °C) に 5 0 0 Torr、濃度 1 0 0 v o l % (HF 流量 1 0 SLM) の HF ガスを 1 時間流通させた。その際、CVD 装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて 6 0 °C に加温した。HF の流通を止め CVD 装置を解体し、各部の腐食を観察したが腐食は認められなかった。また、堆積物 (配管中平均膜厚約 1 c m) は完全に除去できていた。

【0040】比較例 16

TMOS を原料とし熱 CVD を行った成膜装置 (非完全分解物 : 露点 5 0 °C) に 5 0 0 Torr、濃度 1 0 0 v o l % (HF 流量 1 0 SLM) の HF ガスを 1 時間流通させた。その際、CVD 装置の配管や反応器のフランジ部等はすべて 4 0 °C に加温した。HF の流通を止め CVD 装置を解体し、各部の腐食を観察したところ、フランジの周辺部や配管が激しく腐食していた。また、堆積物 (配

管中平均膜厚約 1 c m) は完全に除去できていた。

【0041】

【発明の効果】 HF ガスを用いて行う本発明のクリーニング方法は、薄膜形成装置、治具・部品、配管等の解体を行うことなく、付着、堆積したアルコキシシランの非完全分解生成物を容易にクリーニング処理できるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明で用いた CVD 装置の概略図を示す。

【図 2】本発明で用いた実験装置の概略図を示す。

【符号の説明】

1. 配管
2. フレキシブルホース
3. 反応器
4. フランジ
5. テープヒータ
6. 非完全分解物